

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-211897

(43)Date of publication of application : 15.08.1997

(51)Int.Cl. G03G 9/107

G03G 9/113

G03G 15/06

(21)Application number : 08-039072

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 02.02.1996

(72)Inventor : TAKIGUCHI TAKESHI  
OKADO KENJI  
IDA TETSUYA

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVELOPING CARRIER, TWO-COMPONENT DEVELOPER AND IMAGE FORMING METHOD

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a sharp image having excellent gradation without causing an edge effect, decrease in the image density and fog even when a color original in a large image size is continuously copied and to maintain a sharp image even after lots of images are copied.

SOLUTION: This carrier is produced by adding a capacitor component on the surface of magnetic carrier core particles having a ferrite component expressed by the formula  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x(\text{A})_y(\text{B})_z$  in such a manner that the electrostatic capacitance of the carrier determined by the measurement of the dependence of the impedance on the frequency of voltage applied under conditions of sinusoidal AC voltage with 2KV amplitude is between  $\geq 10-15\text{F}$  and  $\leq 10-11\text{F}$ . In the formula, A represents  $\text{MgO}$ ,  $\text{AgO}_2$  or their mixture, B represents  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  or their mixture, and (x), (y), (z) are weight ratios satisfying  $0.2 \leq x \leq 0.95$ ,  $0.005 \leq y \leq 0.3$ ,  $0 < z \leq 0.795$ , and  $x+y+z \leq 1$ , respectively.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.04.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 29.10.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3494193

[Date of registration] 21.11.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2002-022935

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 28.11.2002

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-211897

(43) 公開日 平成9年(1997)8月15日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/107		G 0 3 G 9/10	3 2 1
	9/113		15/06	1 0 1
	15/06	1 0 1	9/10	3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平8-39072

(22) 出願日 平成8年(1996)2月2日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 ▲瀧▼口 剛

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 岡戸 謙次

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 井田 哲也

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 豊田 善雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 電子写真現像用キャリア、二成分系現像剤及び画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 大画像面積のカラー原稿の連続複写を行っても画像濃度の低下及びカブリが生じ難く、階調性に優れ、エッジ効果のない鮮明な画像を多数枚耐久後まで維\*

$(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x (\text{A})_y (\text{B})_z$

〔式中、Aは、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 又はそれらの混合物を示し、Bは、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 又はそれらの混合物を示し、x、y及びzは、重量比を示しかつ下記条件

$0.2 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.005 \leq y \leq 0.3$ 、

$0 < z \leq 0.795$ 、 $x + y + z \leq 1$

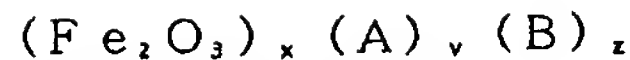
\* 持することが可能な二成分系現像剤の電子写真現像用キャリアを提供することにある。

【解決手段】 下記式(I)で示されるフェライト成分

式(I)

を満足する。〕を有する磁性キャリア芯材粒子表面にコンデンサー容量成分を付与し、振幅巾2KVの正弦交流電圧下で測定されるインピーダンスの印加電圧周波数依存性から得られるキャリアの静電容量が、 $10^{-11}\text{F}$ 以上 $10^{-13}\text{F}$ 以下の値であることを特徴とする電子写真現像用キャリアである。

【特許請求の範囲】



【式中、Aは、MgO、Ag<sub>2</sub>O又はそれらの混合物を示し、Bは、Li<sub>2</sub>O、MnO、CaO、SrO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>又はそれらの混合物を示し、x、y及びzは、重量比を示しかつ下記条件

$$0.2 \leq x \leq 0.95, 0.005 \leq y \leq 0.3, 0 < z \leq 0.795, x + y + z \leq 1$$

を満足する。】を有する磁性キャリア芯材粒子表面にコンデンサー容量成分を付与し、振幅巾2kVの正弦交流電圧下で測定されるインピーダンスの印加電圧周波数依存性から得られるキャリアの静電容量が、 $10^{-11}$ F以上 $10^{-12}$ F以下の値であることを特徴とする電子写真現像用キャリア。

【請求項2】 少なくともトナー及びキャリアを有する二成分系現像剤において、該キャリアが請求項1に記載のキャリアであり、該二成分系現像剤が、振幅巾2kV、周波数2kHzの正弦交流電圧下において $1.2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上のインピーダンスを持ち、かつ振幅巾2kVの正弦交流電圧下で測定されるインピーダンスの印加電圧周波数依存性から得られる該現像剤の容量が $10^{-14}$ F以上 $10^{-11}$ F以下の値であることを特徴とする二成分系現像剤。

【請求項3】 現像剤担持体とこれに内蔵されたマグネットローラーのうち、マグネットローラーと現像剤担持体の両方を回転し、あるいはマグネットローラーを固定して現像剤担持体を回転し、キャリアとトナーとを少なくとも含有する二成分系現像剤を現像剤担持体上で循環搬送し、潜像保持体とそれに対向する現像剤担持体の現像領域で、潜像をトナーで現像し潜像保持体上に形成されたトナー像を転写材上に転写する画像形成方法において、

該二成分系現像剤が、請求項2に記載の現像剤であり、該現像領域において交流成分と直流成分を有している交互電界を形成し、該交互電界の周波数 $\nu$ kHzが

$$1.0 \leq \nu$$

である条件で潜像を現像することを特徴とする画像形成方法。

【請求項4】 現像剤担持体とこれに内蔵されたマグネットローラーのうち、マグネットローラーと現像剤担持体の両方を回転し、あるいはマグネットローラーを固定して現像剤担持体を回転し、キャリアとトナーとを少なくとも含有する二成分系現像剤を現像剤担持体上で循環搬送し、潜像保持体とそれに対向する現像剤担持体の現像領域で、潜像をトナーで現像し現像剤担持体上に形成されたトナー像を転写材上に転写する画像形成方法において、

該二成分系現像剤が、請求項2に記載の現像剤であり、該トナーによる現像が、潜像保持体と現像剤担持体との間に、トナーを潜像保持体から現像剤担持体に引き寄せ

\* \* 【請求項1】 下記式(1)で示されるフェライト成分式(1)

る電圧と現像剤担持体から潜像保持体に飛翔させる電圧をT<sub>1</sub>時間少なくとも1回印加した後に、画像部に対してはトナーを飛翔させ、非画像部に対してはトナーを引き戻す方向の電圧を印加することによってなされることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法あるいは静電印刷法などにおいて電氣的潜像または磁氣的潜像を現像するのに用いられる二成分系現像剤を構成するキャリア、該キャリアを用いた二成分系現像剤に関し、とりわけ耐久性及び画質及び環境特性を著しく改良した二成分系現像剤を構成するキャリア、該キャリアを用いた二成分系現像剤及びその二成分系現像剤を用いた画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】二成分系現像剤を構成するキャリアは、導電性キャリアと絶縁性キャリアに大別され、導電性キャリアとしては通常酸化又は未酸化の鉄粉が用いられる。この鉄粉キャリアを成分とする二成分系現像剤においては、トナーに対する摩擦帯電性が不安定であり、よって形成される可視像にカブリが発生しやすいという問題点がある。即ち、二成分系現像剤の使用に伴ない、鉄粉キャリア粒子の表面にトナー粒子が付着、蓄積(スペント・トナー)する為、鉄粉キャリア粒子の電気抵抗が増大して、バイアス電流が低下し、しかも摩擦帯電性が不安定となり、この結果形成される可視像の画像濃度が低下しカブリが増大する。従って鉄粉キャリアを含有する二成分系現像剤を用いて電子複写装置により連続的に複写を行なうと、少数枚の複写で二成分系現像剤が劣化する為、二成分系現像剤を早期に交換することが必要となり、結局コストが高いものとなる。

【0003】絶縁性キャリアとしては一般に鉄、ニッケル、フェライトの如き強磁性体より成るキャリア芯材の表面を絶縁性樹脂により均一に被覆したキャリアが代表的である。この絶縁性キャリアを用いた二成分系現像剤においてはキャリア表面にトナー粒子が融着することが導電性キャリアの場合に比べて著しく少なく、同時にトナーとキャリアとの摩擦帯電性を制御することが容易であり耐久性に優れ使用寿命が長い点で特に高速の電子写真複写機に好適であるという利点がある。

【0004】この絶縁性キャリアに対して要求される特性は種々あるが、特に重要な特性として適度な帯電性、帯電量分布の均一性、耐久性、高画質を与えることができる電気特性等を挙げることができる。

【0005】こういった諸要求特性を考慮すると、従来使用されてきた絶縁性キャリアは依然として改善すべき問題を残しており、完全なものは今のところ知られてい



ない。

【0006】例えば、表面コートフェライトキャリアにおいても長時間の使用による被覆材のはがれなど表面の物理的変化は避けられないのが現状であり、特に被覆材によりトナーの帯電量を制御している場合、使用開始時と長期の使用後とでトナー帯電量が変化することが多い。従って、未被覆のフェライトキャリア芯材の帯電付与能も十分速く、かつ高い必要があるものの、未だに十分満足し得るものは見当らない。

【0007】さらに、近年、複写機の高精細、高画質化の要求が市場では高まっており、当該技術分野では、トナーの粒径を細かくして高画質カラー化を達成しようという試みがなされているが、粒径が細かくなると単位重量当りの表面積が増え、トナーの帯電気量が大きくなることに加えて帯電速度が遅くなる傾向にあり、画像濃度薄や、カブリ、トナー飛散の如き耐久劣化が懸念されるところである。

【0008】すなわち、静電潜像保持体に保持されている静電潜像の現像において、トナーは、比較的大粒子であるキャリアと混合され、電子写真用二成分系現像剤として用いられる。トナーとキャリアの両者の組成は、相互の接触摩擦により、例えばトナーが光導電層上の電荷と反対の極性を帯びるように選ばれる。両者の接触摩擦の結果、キャリアはトナーを表面に静電的に付着させ、現像剤として現像装置内を搬送し、静電潜像保持体の光導電層上にトナーを供給する。

【0009】しかしながら、このような二成分現像剤を用い電子複写装置で多数枚連続複写を行うと、初期には鮮明で良好な画質を持った画像が得られるが、数万枚複写後は、カブリが多く、エッジ効果が著しい上に、階調性及び鮮明性に乏しい画像となる。

【0010】有彩色トナーを用いるカラー複写においては、連続階調性は画質に影響を及ぼす重要な因子であり、多数枚複写後に画像の周辺部のみが強調されるエッジ効果が生じるとは画像の階調性を大きく損なう。実際の輪郭の近傍にエッジ効果による擬似輪郭を形成するなど、カラー複写における色再現性を含めた、複写再現性を貶めるものとなる。

【0011】さらに、従来の白黒コピーで使用される画像面積は10%以下であり、画像としては、手紙、文献、報告書のように、ほとんどライン画像部分であるのに対して、カラー複写の場合、画像面積が最低でも20%以上であり、画像も写真、カタログ、地図、絵画のように階調性を有するベタ画像がかなりの頻度または領域を占めている。

【0012】このような、画像面積が大きい原稿を用いて連続複写を行うと、通常、初期は高画像濃度の複写物が得られるが、しだいに二成分現像剤へのトナー補給が間に合わなくなり、濃度低下が生じたり、帯電不十分の状態、補給トナーとキャリアとの混合がなされ、カブ

りの原因となったり、現像スリーブ上で部分的なトナー濃度（トナーとキャリアの混合比を示す）の増減が生じ画像のカスレや画像濃度の一様性が得られなくなる傾向がある。この傾向は、トナーを小径化した場合一層顕著である。

【0013】これは、二成分系現像剤中のトナー内包量（すなわち、トナー濃度）が低すぎることで、または補給トナーと二成分現像剤中のキャリア間のすみやかな摩擦帯電の立ち上りが悪く、非制御的な不十分な帯電量のトナーが現像に関与することなどにより、これらの現像不足やカブリが発生すると思われる。

【0014】カラー現像剤としては、大画像面積の原稿の連続的な複写で良画質の画像を常に出力できる能力は必須である。従来画像面積が大きくトナー消費量が非常に多い原稿に対処するため、現像剤自身の改良よりも現像装置の改良により多くは対応していた。すなわち、現像スリーブの静電潜像への接触機会を高めるために、現像スリーブの周速を早めたり、現像スリーブの大きさを大口径のものにすることなどが行われている。

【0015】これらの対策は現像能力はアップするものの、現像装置からのトナー飛散による機内への汚染や、現像装置駆動への過負荷により装置寿命が著しく制限を受けることなどが生ずる。さらには、現像剤の現像能力不足を補うために多量の現像剤を現像装置内に投入することで対応する場合もあるが、これらも、装置全体の重量の増加、装置の大型化によるコストアップ、上述と同様に現像装置駆動への過負荷などを招く結果となり、あまり好ましいものではなく、依然キャリアからの改良は重要である。

【0016】一方、絶縁性キャリアは鉄粉キャリアに比較して高抵抗であるため、電子写真用現像剤として使用した場合、静電潜像を乱すことが無いと細線画像及びハイライト画像の再現性が非常に良好となり、高精細な画像を得ることが可能となる。

【0017】しかしながら、高抵抗であるが由に現像時にエッジ効果が発生しやすく、いわゆる白ヌケあるいは掃き寄せといった画像欠陥を生じる。さらには現像電界強度が低下するため、トナー現像量そしてそのまま画像濃度も低下してしまうという問題も発生する。

【0018】こういった問題を解決するために、従来様々な努力がなされてきた。

【0019】例えば、特開昭52-154639号公報や特開平2-160259号公報では、低抵抗のキャリアコア材を使用することによりエッジ効果の抑制を試みている。しかしながら、低抵抗キャリアコアを使用した場合、前述の高精細な画像を得ることは困難となるうえに、現像時の印加バイアスによる潜像への電荷注入により非画像部の潜像電位低下が生じ、いわゆるカブリといわれる現象が発生しやすい。

【0020】また、例えば特開昭62-280756号

公報に示されるように、キャリアコア材表面を導電性微粉末を含むポリマーで被覆してキャリアの表面の電気抵抗を低くしたキャリアを使用することも試みられている。しかしながら、こういった表面電気抵抗の低いキャリアを使用した場合、このキャリアが潜像保持体表面に付着してしまう、いわゆるキャリア付着が生じるうえに、潜像への電荷注入がより顕著となり、画像上にソーク跡、いわゆる白ボチが発生してしまう。

【0021】そこで、特開平5-181319号公報においては、電気抵抗の範囲を限定したキャリアコアを使用することが開示されている。

【0022】しかしながら、こういったキャリアコアを用いても、高精細画像再現とエッジ効果の抑制という相反する機能を十分満足するキャリアを得ることは難かしい。

【0023】加えて、先述したように当該技術分野では高画質カラー化を達成するためにトナーの小粒径化が進んでおり、その現像効率向上を目的としてキャリアの更なる小粒径化も試みられているものの、環境あるいは耐久による帯電量変化への対処がさらに難しくなり、特に高画質カラー用現像剤として使用した場合、画像特性、帯電特性そして耐久性の全てを十分に満足する電子写真現像用キャリアが切に望まれているのが実情である。

【0024】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述\*  
 $(Fe_2O_3)_x(A)_y(B)_z$

〔式中、Aは、 $MgO$ 、 $Ag_2O$ 又はそれらの混合物を示し、Bは、 $Li_2O$ 、 $MnO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 又はそれらの混合物を示し、x、y及びzは、重量比を示しかつ下記条件

$0.2 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.005 \leq y \leq 0.3$ 、

$0 < z \leq 0.795$ 、 $x+y+z \leq 1$

を満足する。〕を有する磁性キャリア芯材粒子表面にコンデンサー容量成分を付与し、振幅巾2kVの正弦交流電圧下で測定されるインピーダンスの印加電圧周波数依存性から得られるキャリアの静電容量が、 $10^{-11}F$ 以上 $10^{-12}F$ 以下の値であることを特徴とする電子写真現像用キャリアに関する。

【0030】さらに、本発明は、少なくともトナー及びキャリアを有する二成分系現像剤において、該キャリアが上記に記載のキャリアであり、該二成分系現像剤が、振幅巾2kV、周波数2kHzの正弦交流電圧下において $1.2 \times 10^6 \Omega \cdot cm$ 以上のインピーダンスを持ち、かつ振幅巾2kVの正弦交流電圧下で測定されるインピーダンスの印加電圧周波数依存性から得られる該現像剤の容量が $10^{-11}F$ 以上 $10^{-12}F$ 以下の値であることを特徴とする二成分系現像剤に関する。

【0031】さらに、本発明は、現像剤担持体とこれに内蔵されたマグネットローラーのうち、マグネットローラーと現像剤担持体の両方を回転し、あるいはマグネッ

\*の如き問題点を解決した二成分系現像剤を構成するキャリア、該キャリアを用いた二成分系現像剤及び該二成分系現像剤を用いた画像形成方法を提供することにある。

【0025】すなわち本発明の目的は、大画像面積のカラー原稿の連続複写を行っても画像濃度の低下、およびカスレの生じない二成分系現像剤を構成するキャリア、該キャリアを用いた二成分系現像剤及び該二成分系現像剤を用いた画像形成方法を提供することにある。

【0026】本発明のさらなる目的は、階調性に優れ、カブリやエッジ効果のない鮮明な画像特性を有し、かつ耐久安定性にすぐれた二成分系現像剤を構成するキャリア、該キャリアを用いた二成分系現像剤及び該二成分系現像剤を用いた画像形成方法を提供することにある。

【0027】本発明の別の目的は、トナーとキャリア間の摩擦帯電のすみやかな立上がりの得られる二成分系現像剤を構成するキャリア、該キャリアを用いた二成分系現像剤及び該二成分系現像剤を用いた画像形成方法を提供することにある。

【0028】本発明の別の目的は、摩擦帯電の環境依存性の少ない二成分系現像剤を構成するキャリア、該キャリアを用いた二成分系現像剤及び該二成分系現像剤を用いた画像形成方法を提供することにある。

【0029】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、下記式(I)で示されるフェライト成分

式(I)

トローラーを固定して現像剤担持体を回転し、キャリアとトナーとを少なくとも含有する二成分系現像剤を現像剤担持体上で循環搬送し、潜像保持体とそれに対向する現像剤担持体の現像領域で、潜像をトナーで現像し潜像保持体上に形成されたトナー像を転写材上に転写する画像形成方法において、該二成分系現像剤が、上記に記載の現像剤であり、該現像領域において交流成分と直流成分を有している交互電界を形成し、該交互電界の周波数

$\nu kHz$ が

$1.0 \leq \nu$

である条件で潜像を現像することを特徴とする画像形成方法に関する。

【0032】さらに、本発明は、現像剤担持体とこれに内蔵されたマグネットローラーのうち、マグネットローラーと現像剤担持体の両方を回転し、あるいはマグネットローラーを固定して現像剤担持体を回転し、キャリアとトナーとを少なくとも含有する二成分系現像剤を現像剤担持体上で循環搬送し、潜像保持体とそれに対向する現像剤担持体の現像領域で、潜像をトナーで現像し潜像保持体上に形成されたトナー像を転写材上に転写する画像形成方法において、該二成分系現像剤が、上記に記載の現像剤であり、該トナーによる現像が、潜像保持体と現像剤担持体との間に、トナーを潜像保持体から現像剤担持体に引き寄せる電圧と現像剤担持体から潜像保持体



に飛翔させる電圧をT、時間少なくとも1回印加した後、画像部に対してはトナーを飛翔させ、非画像部に対してはトナーを引き戻す方向の電圧を印加することによってなされることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0033】本発明者等は、前述の従来の問題点を改良すべく鋭意検討を行ったところ、まず、上記式(1)で示される磁性体成分を含有する磁性キャリア芯材粒子を用いた場合、画像特性、帯電特性、さらには耐久性も大幅に向上されることを見出した。

【0034】さらに、該磁性キャリア芯材粒子表面に特定範囲内の静電容量を持つコンデンサー成分を付与することにより、エッジ効果のない高精細な画像に加え、非常に階調性の高い画像が得られることも見出し、本発明を完成するに至った。

【0035】上記式(1)において、より好ましくは、 $x$ 、 $y$ 及び $z$ が下記条件

$$0.2 \leq x \leq 0.95, 0.005 \leq y \leq 0.3,$$

$$x + y < 1, z = 1 - x - y$$

を満足することが、キャリア芯材粒子が適度な表面凹凸を有し、かつ適度な含有水分を有し、樹脂の密着性、強じん性の両立の点において好ましいが、本発明においては、上記のフェライト成分の有する効果を妨げない3重量%以下の範囲でその他の金属元素を磁性キャリア芯材粒子表面の結晶粒径の調整を目的として、焼成時の合一防止を目的として、或いは粒度分布調整剤として、磁性フェライト成分中に水酸化物、酸化物、硫化物又は脂肪酸化合物等の形態で含有させても良い。

【0036】

【発明の実施の形態】上記式(1)において、 $x$ が0.2未満の場合には、磁気特性が低くなり、キャリアの飛散や感光体の表面の傷を生じさせやすく、 $x$ が0.95を超える場合には、芯材の抵抗が低くなりやすい。 $y$ が0.005未満の場合には、適正な抵抗及び磁気特性が得られにくく、 $y$ が0.3を超える場合には、キャリア粒子表面に均質化と球状化が達成できなくなることがある。 $z$ が0の場合、すなわち(B)が含まれない場合には、シャープな粒度分布のものが得にくく、キャリアの超微粉による感光体表面の傷あるいは焼成時の合一が激しくキャリア製造が難しくなる。 $z$ が0.795を超える場合には、磁気特性が低くなり、キャリアの飛散が悪化する。

【0037】また、 $x + y + z$ は必ずしも1である必要はなく、それ以外に、キャリア芯材の特性を損ねない範囲で他の金属酸化物あるいは化合物が含有(即ち $x + y + z < 1$ )されていても構わない。

【0038】上記式(1)において、 $x$ 、 $y$ 及び $z$ は下記条件を満足することがより好ましい。

【0039】

$$0.4 \leq x \leq 0.9, 0.01 \leq y \leq 0.25,$$

$$0.01 \leq z \leq 0.2, x + y + z \leq 1$$

【0040】さらに、本発明に用いられる磁性フェライト成分の上記式(1)におけるBは、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ の中でも、高電圧印加時にも抵抗低下が小さい点で $\text{MnO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ が好ましく、特に補給トナーとのなじみやすさの点で $\text{MnO}$ 及び $\text{CaO}$ がより好ましい。

【0041】次に、上記式(1)で示される磁性キャリア芯材粒子の表面にコンデンサー成分を付与することにより、絶縁性キャリアを使用した場合に発生するエッジ効果や画像濃度の低下といった問題が解決できる。

【0042】この作用機構としては以下のように説明される。交流電界印加時においては、キャリア表面のコンデンサー層は層内部での電荷の移動によりキャリア全体の抵抗を下げる働きをする。そのためエッジ効果が抑制され、高い画像濃度を得ることができる。その一方で、コンデンサー層外への電荷のリークが起こらないため、静電潜像を乱すことなく忠実に現像することが可能となり、カブリやリーク跡あるいはキャリア付着といった画像欠陥の無い高精細な画像再現性が得られるものと判断される。

【0043】このコンデンサー成分の容量としては、振幅巾2kVの正弦交流電圧下で測定されるキャリアインピーダンスの印加電圧周波数依存性から得られる値として、 $10^{-15}\text{F}$ 以上 $10^{-11}\text{F}$ 以下が好ましい。 $10^{-15}\text{F}$ 未満の場合、エッジ効果あるいは画像濃度の低下の抑制が不十分であり、 $10^{-11}\text{F}$ を超える場合は、交流電界下でのキャリア電気抵抗が低過ぎるため高精細画像が得にくくなる。

【0044】なお、キャリアの静電容量に関しては、特開平4-324457号公報の実施例及び比較例において静電容量 $10^{-10} \sim 2.1 \times 10^{-10}\text{F}$ のキャリアが記載されている。しかしながら、先に説明したように、本発明者の検討によればキャリアの静電容量としては $10^{-15} \sim 10^{-11}\text{F}$ の範囲が好ましく、特開平4-324457号公報中に記載されているような $10^{-10}\text{F}$ 以上という大きな容量をもつキャリアを使用した場合、交流電界下での電気抵抗が低下してしまい、高精細画像が得られにくい。

【0045】さらに本発明者等の検討では、該キャリア芯材表面のコンデンサー成分が階調性に非常に優れた画像再現をも可能とすることが明らかとなった。この理由は未だ明らかではないが、以下のように推測できる。

【0046】一般に、トナーが潜像上に飛翔するためにはキャリアとの吸着力以上の潜像方向への静電力が必要である。原稿画像濃度の低い領域、すなわち感光体上の潜像電位の低い領域においては十分なこの静電力が得られにくいため、複写画像の低濃度領域は原稿画像の再現性に乏しい。しかしながら、本発明に関わる絶縁性キャリアにおいては、キャリア芯材の帯電速度が速く、素速い電荷の受授が可能のため、トナーとは逆極性に帯電し

ているキャリア表面のコンデンサー層内の電荷が素速く中和され、トナーとキャリアとの吸着力が軽減されることにより、原稿画像の低濃度領域でも忠実な濃度再現が可能となる。

【0047】一方、潜像電位の高い領域においては、交流電界印加時にキャリア表面のコンデンサー層がキャリア全体の抵抗を低下させるため、高い画像濃度を得ることが可能となる。すなわち、低濃度から高濃度に渡って原稿画像を忠実に再現した複写画像が得られることとなる。

【0048】ここで、キャリアの電気特性は測定条件に依存して大きく変化するものであり、現像特性と密接に相関する測定条件としては、現像剤の使用条件、すなわち現像時に現像剤に印加される現像バイアス条件が好ましい。一般に、高画質を得るための現像時印加バイアスとしては、2 kHz 前後の周波数かつ 2 kV 前後の振幅巾を持つ交流電圧が用いられていることが多く、振幅巾 2 kV、周波数 2 kHz の正弦交流電圧下で測定されるキャリアの電気特性が、その現像特性と密接に相関することは明らかである。

【0049】本発明において、キャリアコアにコンデンサー成分をキャリア抵抗に対して直列に付与する手段としては、種々の方法が挙げられるが、例えば伝導帯（いわゆるコンダクションバンド）による導電性を示す材料を樹脂などの高抵抗の材料に分散させ、キャリア表面にコーティングする方法がある。但し、コーティングの際は導電性の材料が被覆材表面に露出しないことが肝要であり、露出部分が多い場合キャリア抵抗が低下してしまうため、高精細画像を得ることが難しい。

【0050】そこで、分散する樹脂との親和性を高める処理を施した、導電性材料を用いることも好ましい手段の一つである。

【0051】こういった導電性材料としては以下のようなものを使用することができる。すなわち、カーボンブラック、グラファイト、酸化スズ、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化ビスマス、酸化インジウム、その他の金属酸化物などが使用される。これらは表面をグラフト化処理あるいは種々のカップリング剤での処理により、分散担持体となる材料との親和性を高めて使用することも好ましい。

【0052】上記導電性材料を分散させキャリアコアに被覆させる場合の被覆材としては、以下のようなものを使用することができる。すなわち、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、その他のビニル系重合体及びそれらの共重合体、メラミン樹脂、ポリアミド樹脂、アイオノマー樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、硬化型シリコーン樹脂などが使用される。これらは一部をハロゲン原子などで置換されていても良い。

【0053】キャリアコアへの被覆のためには、例えば上記に示した重合体の 1 種又は 2 種以上の混合物と分極

性材料を適当な溶媒中で混合し、得られる溶液中に芯材料を浸漬し、しかる後に脱溶媒、乾燥、高温焼付けする方法、あるいは芯材料を流動化床中で浮遊させ、前記共重合体溶液を噴霧塗布し、乾燥、高温焼付けする方法等を利用することができる。

【0054】なお、例えば導電性材料を含有する被覆材で表面をコートしたキャリアに関しては、これまで幾つか報告されている。例えば、カーボンブラックを含有した被覆材でのコートキャリアとしては、特開平 4-204551 号公報、同 5-181322 号公報、同 5-241379 号公報等が開示されている。しかしながら、これらの公報中においてはキャリア芯材に関する記述が何らなされていない。

【0055】本発明においては特定の組成を有する磁性キャリア芯材を用いたキャリアによって高階調性画像を達成しており、これ以外での磁性キャリア芯材による高階調性化は難しいことが判明している。

【0056】また、一般的な導電性材料を含有した被覆材でのコートキャリアについても、特開平 4-360158 号公報、同 4-372960 号公報、同 5-107819 号公報、同 5-289412 号公報、同 5-303238 号公報等が開示されている。しかしながら、これら公報中においても、キャリア芯材組成及びコート後のキャリア電気特性に関する記述がなされておらず、さらに先述したように単純な導電性材料のキャリア被覆材への添加は画質の低下へと直結するものである。すなわち、導電性材料がコート後の被覆材表面より露出しておらず、さらに限られた組成のキャリア芯材に対して特定範囲のコンデンサー成分を付与した場合にのみ、本発明におけるキャリアの如く高精細画像再現とエッジ効果の抑制、さらには高階調性の全てを満足し得るコートキャリアが得られるものである。

【0057】さらにまた、MgO を含有するフェライトキャリアとしては、例えば特開平 2-33159 号公報、特開昭 59-111159 号公報、特開昭 58-123551 号公報、特開昭 55-65406 号公報等に記載されているが、積極的に MgO を採用し、かつコンデンサー成分の付与により高精細で高階調性の複写画像を得るという本発明とは、構成的にも思想的にも全く異なるものである。

【0058】本発明においては、キャリアとトナーとを混合して二成分系現像剤を調製するが、その際、該現像剤が特定の範囲内のインピーダンス及び容量特性を持つように調製する点も大きな特徴である。

【0059】一般にトナーとキャリアを混合して得られる現像剤は、キャリア単独よりも高い電気抵抗を持つため、エッジ効果、低画像濃度といった問題を抑制しつつ高階調性画像を得るためにはキャリア特性の改良だけでは難しく、現像剤としての電気特性も制御する必要がある。



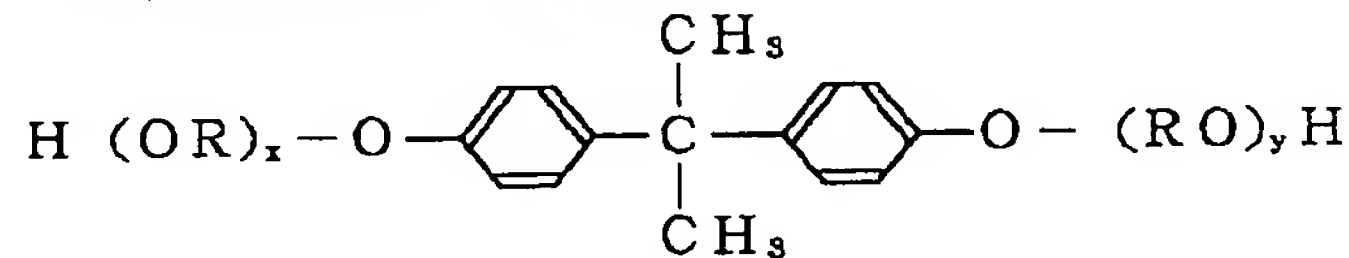
【0060】本発明者等が現像剤としてのインピーダンス及び容量のバランスを鋭意検討した結果、前記キャリア及びトナーを混合する際、振幅巾2 kV、周波数2 kHzの正弦交流電圧下において $1.2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上のインピーダンス特性を示し、かつ振幅巾2 kVの正弦交流電圧下で測定されるインピーダンスの印加電圧周波数依存性から得られる容量が $10^{-14} \text{ F}$ 以上 $10^{-11} \text{ F}$ 以下の値を持つよう調整することにより、エッジ効果の無い高階調性画像を高画像濃度で与える現像剤が得られることが判明した。

【0061】ここで、現像剤のインピーダンスが $1.2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満あるいは容量が $10^{-11} \text{ F}$ を超えてしまうと、交流電界下での現像剤の電気抵抗特性が低下してしまうために複写画像の画質低下が起こる。また、容量が $10^{-14} \text{ F}$ 未満の場合は、エッジ効果や画像濃度の低下を防ぐことが困難となる。

【0062】なお、本発明における絶縁性キャリアの平均粒径は決められた制限はないが、特に $50 \mu\text{m}$ 以下の場合に前述の効果が顕著となる。一般にキャリア粒径が小さくなるほどキャリア表面積は大きくなり、トナーと混合する際トナーの帯電速度は速くなる。その反面、表面積が大きい分だけキャリア汚染の発生する面積も大きくなるため、長時間の使用により個々のトナーの帯電にバラツキが生じる。その場合、潜像電界より受ける静電力にもバラツキが生じ、複写画像の階調性が損われてしまう。しかしながら、本発明における絶縁性キャリアにおいては、トナーとキャリアとの吸着力が軽減されているため、常に潜像電位に見合うトナー量の現像が可能であることにより、粒径の小さいキャリアを使用しても長時間使用前後での階調性は高く維持され、良好な結果が得られる。

【0063】また、本発明における現像剤中のトナー平均粒径にも決められた制限はないものの、特に $8 \mu\text{m}$ 以下の場合に非常に高精細かつ高階調性の画像が長期に渡って安定して得られる。

【0064】一般に、トナーの平均粒径が小さくなるほど\*



【0071】(式中Rはエチレンまたはプロピレン基であり、x、yはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2~10である。)で代表されるビスフェノール誘導体もしくは置換体をジオール成分とし、2価以上のカルボン酸またはその酸無水物またはその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分(例えばフマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸など)とを共縮重合したポリエステル樹脂がシャープな溶融特性を有

\* 得られる画像も高精細なものとなるが、個々のトナー粒子を均一にかつ素速く帯電させることが難しくなる。従って長時間の使用により現像剤中のキャリアの帯電特性が変化した場合、個々のトナーの帯電のバラツキも大きくなりやすい。

【0065】しかしながら、本発明の現像剤構成に粒径の小さいトナーを適用した場合、キャリアの帯電付与能が高く、かつ高階調性を常に維持できることにより、高精細かつ高階調性の画像を使用開始時から長時間に渡り安定に得ることが可能となる。

【0066】すなわち、本発明の現像剤構成に従って $50 \mu\text{m}$ 以下のキャリア及び $8 \mu\text{m}$ 以下のトナーを使用すれば、高画像濃度でエッジ効果の見られない高精細かつ高階調性の高画質画像が、耐久性を損なうことなく長期に渡って得られることとなる。

【0067】本発明の現像剤におけるトナー用結着樹脂としては、従来電子写真用トナー結着樹脂として知られる各種の材料樹脂が用いられる。例えば、ポリスチレン、スチレン・ブタジエン共重合体、スチレン・アクリル共重合体等のスチレン系共重合体、ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体のようなエチレン系共重合体、フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリルフタレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、マレイン酸系樹脂等である。また、いずれの樹脂もその製造方法等は特に制約されるものではない。

【0068】これらの樹脂の中で、特に負帯電能の高いポリエステル系樹脂を用いた場合、本発明の効果は絶大である。すなわち、ポリエステル系樹脂は、定着性にすぐれ、カラートナーに適している反面、負帯電能が強く帯電が過大になりやすいが、本発明の構成にポリエステル樹脂を用いると弊害は改善され、優れたトナーが得られる。

【0069】特に、次式

【0070】

【化1】

するのでより好ましい。

【0072】本発明の現像剤におけるトナーに使用される着色剤としては、カーボンブラック、ランプブラック、鉄黒、群青、ニグロシン染料、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエローG、ローダミン6G、カルコオイルブルー、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリールメタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系染料等、従来公知の染料を単独或い



は混合して使用し得る。

【0073】また、本発明の現像剤におけるトナーに流動性を向上させる目的で、流動性向上剤を添加してもよい。

【0074】本発明に用いられる流動性向上剤としては、トナーに添加することにより、流動性が添加前後を比較すると増加し得るものであれば、どのようなものでも使用可能である。

【0075】例えばフッ素系樹脂粉末、すなわちフッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末など；又は脂肪酸金属塩、すなわちステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛など；又は金属酸化物、すなわち酸化亜鉛粉末、酸化チタン微粉末、シリカ微粉末、アルミナ微粉末、これら金属酸化物にシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコンオイルなどにより表面処理を施した表面処理金属酸化物などがある。

【0076】次に、本発明の画像形成方法について説明する。

【0077】本発明においては、現像剤担持体とこれに内蔵されたマグネットローラーのうち、マグネットローラーと現像剤担持体の両方を回転し、あるいはマグネットローラーを固定して現像剤担持体を回転し、キャリアとトナーとを少なくとも含有する二成分系現像剤を現像剤担持体上で循環搬送し、潜像保持体とそれに対向する現像剤担持体の現像領域で、潜像をトナーで現像し潜像保持体上に形成されたトナー像を転写材上に転写する画像形成方法において、該二成分系現像剤が上記現像剤であり、該現像領域において交流成分と直流成分を有している交互電界を形成し、該交互電界の周波数 $\nu$  kHzが

$$1.0 \leq \nu$$

である条件で潜像を現像することもさらなる特徴である。

【0078】すなわち、上記現像剤は特に高周波数の交互電界下においてその静電容量成分がエッジ効果等の高抵抗による弊害を打ち消す作用を持つことにより、交互電界の周波数 $\nu$  kHzが

$$1.0 \leq \nu$$

である条件で潜像を現像する現像方法と組合せることにより、画像濃度低下及びエッジ効果の抑制効果が、より顕著となる。 $\nu < 1.0$ の場合は画像濃度がやや低めとなり、エッジ効果も若干目立つ画像となる。

【0079】また、上記現像方法が、潜像保持体と現像剤担持体との間にトナーを潜像保持体から現像剤担持体に引き寄せる電圧と現像剤担持体から潜像保持体に飛翔させる電圧を $T_1$ 時間少なくとも1回印加した後に、画像部に対してはトナーを飛翔させ、非画像部に対してはトナーを引き戻す方向の電圧を印加することにより、潜像をトナーで現像する現像方法であることがより好ましい。

【0080】特に好ましくは、前述の潜像保持体から現像剤担持体にトナーを向かわせる第1電圧と現像剤担持体から潜像保持体にトナーを向かわせる第2電圧とを現像剤担持体に印加する合計時間( $T_1$ )よりも、該第1電圧と該第2電圧との間の第3電圧を現像剤担持体に印加する時間( $T_2$ )を長くすることが、潜像保持体上でトナーを再配列させ潜像に忠実に再現する目的で特に好ましい。

【0081】具体的には、現像領域で潜像保持体と現像剤担持体との間に、潜像保持体から現像剤担持体にトナーが向かう電界と現像剤担持体から潜像保持体にトナーが向かう電界を少なくとも1回形成した後に、潜像保持体の画像部ではトナーが現像剤担持体から潜像保持体に向かい、潜像保持体の非画像部では、トナーが潜像保持体から現像剤担持体に向かう電界を所定時間形成することにより潜像保持体に保持されている潜像を現像剤担持体に担持されている二成分系現像剤のトナーで現像するものであり、この潜像保持体から現像剤担持体にトナーが向かう電界と現像剤担持体から潜像保持体にトナーが向かう電界を形成する合計時間( $T_1$ )より潜像保持体の画像部ではトナーが現像剤担持体から潜像保持体に向かい、潜像保持体の非画像部では、トナーが潜像保持体から現像剤担持体に向かう電界を形成する時間( $T_2$ )の方を長くすることが好ましい。

【0082】本発明者らは、特定の電気抵抗特性を有した本発明の二成分系現像剤を使用して、交番電界を形成して現像する現像方法で定期的に交番をオフする現像電界を用いて現像を行った場合に、キャリア付着もなく高画像濃度及び高精細画像再現性により優れた高画質化が達成できることを見出した。

【0083】本発明の二成分系現像剤は、前述の如く特定の電気抵抗特性を有しており、かつ構成成分となるキャリアも特定の組成を有することによりトナーとの摩擦帯電性の立ち上がりも良好であり、特に $50 \mu\text{m}$ 以下の平均粒径を持つキャリア及び $8 \mu\text{m}$ 以下の平均粒径からなるトナーで構成されている場合、非常に高精細な画像再現が可能となる。

【0084】一方において、粒径が小さいキャリアの場合、現像時に潜像保持体上へのキャリア付着が心配されるところであるが、本発明に記した現像電界と組み合わせることにより、キャリア付着は発生しない。この理由はいまだ明確ではないが、以下のように考えられる。

【0085】すなわち、従来の連続的な正弦波あるいは矩形波においては、高画質濃度を達成しようとして電界強度を強くすると、トナーとキャリアは一体となって潜像保持体と現像剤担持体の間を往復運動し、高精細画像が得られるものの、結果として潜像保持体にキャリアが強く摺擦し、キャリア付着が発生する。この傾向は微粉キャリアが多い程顕著である。

【0086】しかるに、本発明の如き特定の交流電界を

印加すると、1パルスではトナーあるいはキャリアが現像剤担持体と潜像保持体間を往復しきらない往復運動をするため、その後の第3電圧印加時に潜像保持体の表面電位と現像バイアスの直流成分の電位差 $V_{cont}$ が $V_{cont} < 0$ の場合には、 $V_{cont}$ がキャリアを現像剤担持体から飛翔させるように働くが、キャリアの磁気特性とマグネットローラーの現像領域での磁束密度をコントロールすることによって、キャリア付着は防止でき、 $V_{cont} > 0$ の場合には、磁界の力および $V_{cont}$ がキャリアを現像剤担持体側に引きつけるように働き、キャリア付着は発生しない。

【0087】以下に本発明における測定方法について述べる。

#### 【0088】1) 摩擦帯電量の測定方法

測定法を図面を用いて詳述する。

【0089】図1はトナーのトリボ電荷を測定する装置の説明図である。先ず、底に500メッシュのスクリーン13のある金属製の測定容器12に、現像剤のスリーブ上から採取した現像剤約0.5～0.9gを入れ金属製のフタ14をする。このときの測定容器12全体の重量を秤り $W_1$ (g)とする。次に、吸引機11(測定容器12と接する部分は少なくとも絶縁体)において、吸引口17から吸引し風量調節弁16を調整して真空計15の圧力を250mmHgとする。この状態で充分、好ましくは約2分間吸引を行いトナーを吸引除去する。このときの電位計19の電位を $V$ (ボルト)とする。ここで18はコンデンサーであり容量を $C$ ( $\mu F$ )とする。また、吸引後の測定容器全体の重量を秤り $W_2$ (g)とする。このトナーの摩擦帯電量( $mC/kg$ )は下式の如く計算される。

【0090】トナーの摩擦帯電量( $mC/kg$ ) =  $(C \times V) / (W_1 - W_2)$

#### 2) カブリの測定方法

カブリの測定は、東京電色社製のREFLECTOMETER MODEL TC-6DSを使用して測定し、シアントナー画像ではamberフィルターを使用し、下記式より算出した。数値が小さい程、カブリが少ない。

【0091】カブリ(反射率)(%) = 標準紙の反射率(%) - サンプルの非画像部の反射率(%)

#### 3) キャリアの物性値測定

3-1) キャリアの磁気特性は、BHU-60型磁化測定装置(理研測定製)を用いて行なった。

【0092】測定試料は約1.0g秤量し内径7mm $\phi$ 、高さ10mmのセルにつめ、前記の装置にセットする。測定は印加磁場を徐々に加え最大3,000エルステッドまで変化させる。次いで印加磁場を減少せしめ、最終的に記録紙上に試料のヒステリシスカーブを得る。これより、飽和磁化、残留磁化、保磁力を求める。

【0093】3-2) キャリアの粒度分布の測定装置としては、マイクロトラック粒度分析計(日機装株式会

社)のSRAタイプを使用し、0.7～125 $\mu m$ のレンジ設定で行った。

【0094】3-3) コートキャリア及び現像剤のインピーダンスの測定は、図2に示すセルを用いて測定した。すなわち、セルAにサンプルを充填し、該充填サンプル27に接するように電極21及び22を配し、該電極間に正弦交流電圧を印加し、その時流れる電流を交流電流計24で測定することにより求めた。その測定条件は、充填サンプルのセルとの接触面積 $S = 2 cm^2$ 、厚み $d = 3 mm$ 、上部電極の荷重15kg重であり、その際のインピーダンスの値は、交流電圧振幅巾÷電流値 $\times S \div d$ より得られる。

【0095】3-4) コートキャリア及び現像剤の静電容量は以下のようにして求めた。

【0096】上記3-3)に記載したインピーダンスの測定において、電極2及び22間に振幅巾2kVの正弦交流電圧を印加する際、その周波数を0～4kHz間で適宜に変化させ、その都度交流電流計24で電流値を読みとる。次に、得られたデータを基に、(インピーダンス) $^2$  vs. (周波数) $^{-2}$ のグラフを作成し、傾き $a$ を求める。静電容量 $C$ (F)は傾き $a$ の値を用い、

$$C = (2\pi\sqrt{a})^{-1} (\pi: \text{円周率})$$

より求めた。

#### 【0097】4) 複写画像の階調性の評価

画像面積比率25%で画像上に0.50、1.00、1.50のマクベス濃度を示す画像部分を持つ原稿画像を使用し、得られた複写画像の同位置の画像濃度を測定した後、原稿画像とその複写画像との濃度の相関をみた。この場合、図3に示すように濃度の相関性が1次の直線に近いほど階調性が高いことを意味する。

#### 【0098】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はなんらこれに限定されるものではない。「部」は「重量部」を意味する。

【0099】(キャリア芯材粒子の製造例1、2) MgO 20部、MnO 20部、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 60部をそれぞれ微粒化した後、水を添加混合し造粒した後、1100℃にて焼成し表1に示すような平均粒径36 $\mu m$ 、58 $\mu m$ のフェライトキャリア芯材粒子(飽和磁化58Am<sup>2</sup>/kg)A、Bをそれぞれ得た。

【0100】(キャリア芯材粒子の製造例3) MgO 15部、MnO 15部、SiO<sub>2</sub> 3部、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 67部を使用し、1300℃で焼成する以外は製造例1と同様にして、平均粒径38 $\mu m$ のフェライトキャリア芯材粒子(飽和磁化60Am<sup>2</sup>/kg)Cを得た。

【0101】(キャリア芯材粒子の製造例4) MgO 3部、CaO 5部、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 92部を使用する以外は製造例3と同様にして、平均粒径41 $\mu m$ のフェライトキャリア芯材粒子(飽和磁化65Am<sup>2</sup>/kg)Dを得た。

【0102】(キャリア芯材粒子の製造例5) MgO 20部, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5部, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 75部を使用する以外は製造例3と同様にして、平均粒径43 μmのフェライトキャリア芯材粒子(飽和磁化57 Am<sup>2</sup>/kg) Eを得た。

【0103】(キャリア芯材粒子の製造例6) NiO 15部, CoO 15部, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 70部を使用する以外は製造例3と同様にして、平均粒径42 μmのフェライトキャリア芯材粒子(飽和磁化67 Am<sup>2</sup>/kg) Fを得た。

【0104】(キャリアの製造例1~10) トルエン\*

\*メチルエチルケトン-ブタノール-水混合溶媒100部中に、硬化型シリコン樹脂が10部及びカーボンブラックが0.1部となるよう添加、混合し、キャリア被覆溶液を作製した。この被覆溶液を塗布機(岡田精工社製:スピラコータ)により、前述のキャリア芯材Aに、樹脂コート量がキャリア芯材に対し1部となるように塗布し、キャリア1を得た。

【0105】以下、添加剤及び樹脂を変えて表1に示すようなキャリア1~10を得た。

10 【0106】

【表1】

表1

キャリア No.	コア材 No.	組成 (重量部)	飽和磁化 (Am <sup>2</sup> /kg)	粒径 (μm)	被覆材 { 添加剤,部数 (vs. 樹脂) 樹脂,部数 (vs. コア材)	キャリア 静電容量 (F)
1	B	MgO-MnO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (18) (22) (60)	56	58	カーボンブラック . 1部 硬化型シリコン樹脂 . 1部	4×10 <sup>-12</sup>
2	A	MgO-MnO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (18) (22) (60)	56	36	グラフト処理カーボンブラック . 2部 硬化型シリコン樹脂 . 1.5部	2×10 <sup>-12</sup>
3	A	MgO-MnO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (18) (22) (60)	56	36	脂肪酸亜鉛処理SnO <sub>2</sub> . 1部 硬化型シリコン樹脂 . 1.5部	3×10 <sup>-12</sup>
4	A	MgO-MnO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (18) (22) (60)	56	36	カーボンブラック . 1部 フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン 共重合体+メチルメタクリレート-ブチルアクリレート共重合体 (1:1) . 2部	1×10 <sup>-12</sup>
5	A	MgO-MnO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (18) (22) (60)	56	36	カーボンブラック . 10部 硬化型シリコン樹脂 . 1.5部	8×10 <sup>-12</sup>
6	A	MgO-MnO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (18) (22) (60)	56	36	カーボンブラック . 0.1部 硬化型シリコン樹脂 . 1.5部	2×10 <sup>-11</sup>
7	C	MgO-MnO-SiO <sub>2</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20) (20) (3) (57)	59	38	カーボンブラック . 1部 硬化型シリコン樹脂 . 1.5部	3×10 <sup>-12</sup>
8	D	MgO-CaO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4) (5) (91)	62	41	カーボンブラック . 1部 硬化型シリコン樹脂 . 1.5部	9×10 <sup>-14</sup>
9	E	MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20) (8) (72)	56	43	カーボンブラック . 1部 硬化型シリコン樹脂 . 1.5部	8×10 <sup>-14</sup>
10	F	NiO-CoO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (15) (15) (70)	67	42	カーボンブラック . 1部 硬化型シリコン樹脂 . 1.5部	1×10 <sup>-13</sup>

【0107】

(トナーの製造例1)

ブロボキシ化ビスフェノールとフマル酸を

100部

縮合して得られたポリエステル樹脂

フタロシアニン顔料

4部

ジ-tert-ブチルサリチル酸のクロム錯体

4部

【0108】上記原料をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行い、二軸押出式混練機により熔融混練し、40 冷却後ハンマーミルを用いて約1~2 mm程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。さらに得られた微粉碎物を分級して、重量平均粒径が8.5 μmである負摩擦帯電性のシアン色の粉体を得た。

【0109】上記着色粉体100部と、酸化チタン微粉末(日本アエロジル製T805)1.0部とをヘンシェルミキサーで混合し、シアントナー1を得た。

【0110】(トナーの製造例2) 重量平均粒径を6.

0 μmとし、酸化チタン微粉末の代わりにシランカップ

リング剤で表面を疎水化処理したアルミナ微粉末を用いる以外は、トナーの製造例1と同様にしてシアントナー2を得た。

【0111】実施例1

前述のシアントナー2とキャリア2とを現像剤中のトナー濃度が6重量%となるよう混合し、現像剤とした。得られた現像剤より、インピーダンス1.5×10<sup>8</sup> Ω·cm、静電容量4×10<sup>-14</sup> Fという値が得られた。カラー複写機CLC700(キヤノン製)を用い、現像用バイアスとして外部電源との接続により図5に示す非連続の交番電界を印加し、画像面積比率30%のオリジナル原稿を用いて20℃/10%の温湿度下、現像コント



ラスト300Vで3万枚の画出しによる評価を行った。  
得られた結果を表2に示す。

【0112】表2より明らかなように、上述の現像剤は初期から3万枚後まで階調性に優れ、エッジ効果も見られない高精細な画像を与えた。また、帯電量も安定に推移し、カブリも少なく、機内の汚れも見られなかった。

【0113】なお、以下の実施例及び比較例も同様に表2に示した。

#### 【0114】実施例2

現像用バイアスとして図4に示す交互電界を印加する以外は実施例1と同様の評価を行ったところ、初期から3万枚後まで画質上特に問題が無く、階調性も良好な画像が得られた。帯電量も安定に推移し、カブリ及び機内の汚れも特に問題無かった。

#### 【0115】実施例3

現像用バイアスとして図6に示す交互電界を印加する以外は実施例1と同様の評価を行ったところ、初期から3万枚後までわずかにエッジ効果が見られたものの特に問題の無い画像が得られた。帯電量も安定に推移し、画質、階調性、カブリ及び機内の汚れもいずれも特に問題は無かった。

#### 【0116】実施例4

シアントナー1とキャリア2とを現像剤中のトナー濃度が8重量%となるよう混合し、現像剤とした。この現像剤を用い、実施例1と同様の評価を行ったところ、初期から3万枚後まで階調性に優れ、エッジ効果の無い非常に良好な画質の画像が得られた。帯電量も安定に推移し、カブリも少なく、機内の汚れも見られなかった。

#### 【0117】実施例5

シアントナー1とキャリア2とを現像剤中のトナー濃度が5重量%となるよう混合し、現像剤とする以外は実施例1と同様の評価を行ったところ、初期から3万枚後までエッジ効果が見れらず、画質、階調性共に非常に良好な画像が得られた。帯電量も安定に推移し、カブリも少なく、機内の汚れも見られなかった。

#### 【0118】実施例6～10

キャリアとしてキャリア3、4あるいは7～9を用いる以外は実施例1と同様の評価を行ったところ、表2に示すように、いずれの場合も初期から3万枚後まで階調性に優れ、エッジ効果も見られない高精細な画像を与え

た。また、帯電量も安定に推移し、カブリも少なく、機内の汚れも見られなかった。

#### 【0119】比較例1

シアントナー2とキャリア2とを現像剤中のトナー濃度が15重量%となるよう混合し、現像剤とする以外は実施例1と同様の評価を行ったところ、初期から3万枚後まで画質のレベルが良くない画像しか得られず、階調性も良くなかった。現像剤のインピーダンスが小さいため、静電潜像が乱れ、画質が低下したものと考えられる。なお、エッジ効果は特に問題は無かった。

#### 【0120】比較例2

シアントナー1とキャリア1とを現像剤中のトナー濃度が1.5重量%となるよう混合し、現像剤とする以外は実施例1と同様の評価を行ったところ、初期から3万枚後までエッジ効果の見られる階調性の良くない画像しか得られなかった。これは現像剤の静電容量が小さく、エッジ効果が抑制できないためと思われる。

#### 【0121】比較例3

キャリア2に代えてキャリア5を用い、実施例1と同様の評価を行ったところ、画質は良好なもののエッジ効果の見られる階調性の良くない画像しか得られなかった。これも、キャリア及び現像剤の静電容量が小さいためと思われる。

#### 【0122】比較例4

キャリア2に代えてキャリア6を用い、実施例1と同様の評価を行ったところ、初期から3万枚後まで画質の良くない画像しか得られなかった。これは、現像剤の静電容量が大きいため静電潜像が乱れ、画質が低下したものと考えられる。なお、エッジ効果及びカブリについては特に問題は無かった。

#### 【0123】比較例5

キャリア2に代えてキャリア10を用い、実施例1と同様の評価を行ったところ、初期は階調性に優れエッジ効果の見られない高精細な複写画像が得られたものの、3万枚後は帯電量が大幅に低下し、カブリの悪化及び機内の汚れが見られた。これは、キャリア芯材の組成が帯電耐久性に劣る材質による可能性がある。

#### 【0124】

【表2】

表2

	現 像 剤 特 性					現像用 ハイズ	初 期 特 性					20℃/10%下3万枚耐久後									
	ハーフ No	ハーフ No	ハーフ 濃度 (wt%)	イソブタン (Ω・cm)	静電容量 (F)		エッジ 効果の 抑制	画質	帯電量 (nC/kg)	カブリ (%)	複写画像濃度 (原稿画像濃度)			エッジ 効果の 抑制	画質	帯電量 (nC/kg)	カブリ (%)	複写画像濃度 (原稿画像濃度)			機内 汚染
											0.50	1.00	1.50					0.50	1.00	1.50	
実施例 1	2	2	6	1.5×10 <sup>4</sup>	4×10 <sup>-14</sup>	図5	◎	◎	-29	0.2	0.51	0.99	1.51	◎	◎	-28	0.4	0.52	1.01	1.53	◎
実施例 2	2	2	6	1.5×10 <sup>4</sup>	4×10 <sup>-14</sup>	図4	◎	○	-29	0.7	0.46	0.92	1.46	◎	○	-28	0.9	0.48	0.93	1.47	◎
実施例 3	2	2	6	1.5×10 <sup>4</sup>	4×10 <sup>-14</sup>	図6	○	○	-29	0.9	0.44	0.90	1.41	○	○	-28	1.0	0.45	0.92	1.43	◎
実施例 4	2	1	8	1.4×10 <sup>4</sup>	9×10 <sup>-15</sup>	図5	◎	◎	-27	0.3	0.55	1.09	1.71	◎	◎	-25	0.5	0.57	1.10	1.72	◎
実施例 5	1	1	5	1.8×10 <sup>4</sup>	3×10 <sup>-14</sup>	図5	◎	◎	-28	0.2	0.45	0.91	1.38	◎	◎	-26	0.5	0.46	0.93	1.40	◎
実施例 6	3	2	6	2.0×10 <sup>4</sup>	3×10 <sup>-14</sup>	図5	◎	◎	-27	0.3	0.49	1.01	1.53	◎	◎	-25	0.6	0.52	1.04	1.58	◎
実施例 7	4	2	6	1.3×10 <sup>4</sup>	8×10 <sup>-14</sup>	図5	◎	◎	-26	0.3	0.52	1.02	1.55	◎	◎	-24	0.5	0.55	1.06	1.60	○
実施例 8	7	2	6	2.1×10 <sup>4</sup>	3×10 <sup>-14</sup>	図5	◎	◎	-28	0.2	0.48	0.97	1.49	◎	◎	-27	0.5	0.50	0.99	1.51	◎
実施例 9	8	2	6	2.3×10 <sup>4</sup>	2×10 <sup>-14</sup>	図5	◎	◎	-25	0.4	0.56	1.18	1.57	◎	◎	-24	0.7	0.59	1.22	1.67	◎
実施例10	9	2	6	2.6×10 <sup>4</sup>	1×10 <sup>-14</sup>	図5	○	◎	-27	0.3	0.47	0.90	1.39	○	◎	-25	0.6	0.51	0.99	1.49	◎
比較例 1	2	2	15	9×10 <sup>7</sup>	8×10 <sup>-13</sup>	図5	◎	△	-22	0.7	0.71	1.25	1.66	○	△	-20	0.9	0.77	1.30	1.69	△
比較例 2	1	1	1.5	2.9×10 <sup>4</sup>	9×10 <sup>-14</sup>	図5	△	○	-34	0.2	0.12	0.31	0.64	△	×	-33	0.4	0.11	0.28	0.55	◎
比較例 3	5	2	6	3.3×10 <sup>4</sup>	8×10 <sup>-14</sup>	図5	△	◎	-22	0.8	0.21	0.64	0.98	△	○	-21	1.1	0.23	0.66	1.01	△
比較例 4	6	2	6	1.2×10 <sup>4</sup>	2×10 <sup>-14</sup>	図5	◎	△	-28	0.2	0.62	1.37	1.72	○	×	-26	0.5	0.64	1.40	1.76	○
比較例 5	10	2	6	2.2×10 <sup>4</sup>	5×10 <sup>-13</sup>	図5	◎	◎	-30	0.9	0.48	1.02	1.53	○	△	-18	2.1	0.67	1.45	1.89	×

表中基準判断 ◎：非常に良好， ○：実用上問題無し， △：実用上問題有り， ×：使用不可

【0125】

【発明の効果】本発明のキャリアは、特定の組成から成るフェライト芯材に特定の容量のコンデンサー成分が付与されており、さらに該キャリアとトナーにより構成される本発明の二成分系現像剤に特定のインピーダンス特性及び静電容量特性を持たせることにより、エッジ効果を抑制しつつ階調性の高い高精細な画像を得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】トナーの摩擦帯電量を測定する装置の説明図である。

\*【図2】粉体のインピーダンスを測定する装置の回路図である。

【図 3】原稿画像とその複写画像との濃度の相関を示す説明図である。

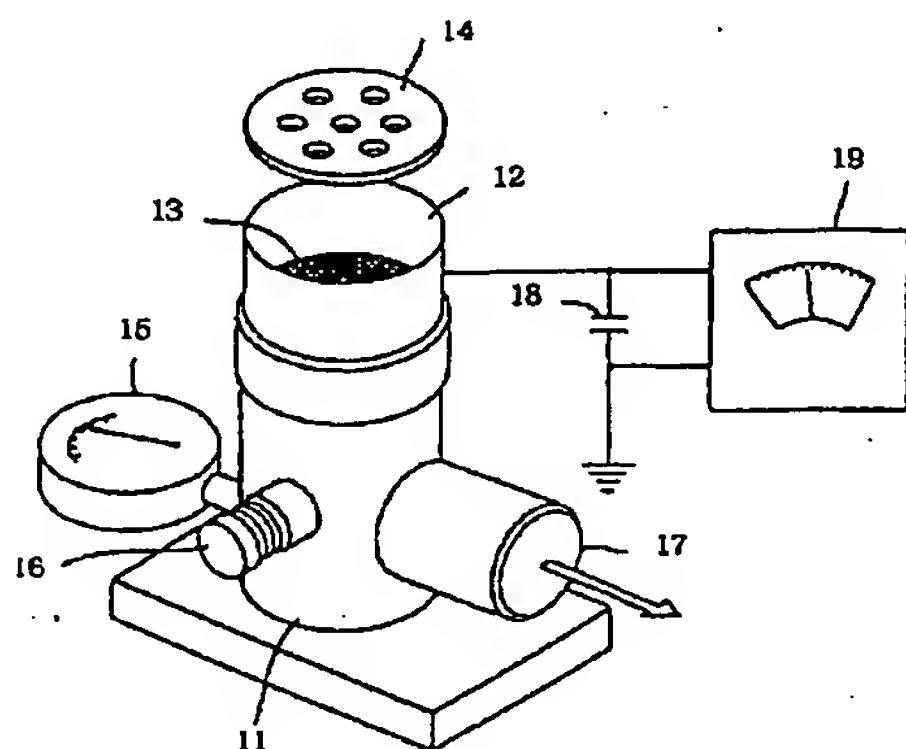
【図4】現像バイアスに使用する交番電界の波形図である。

【図5】現像バイアスに使用する交番電界の波形図である。

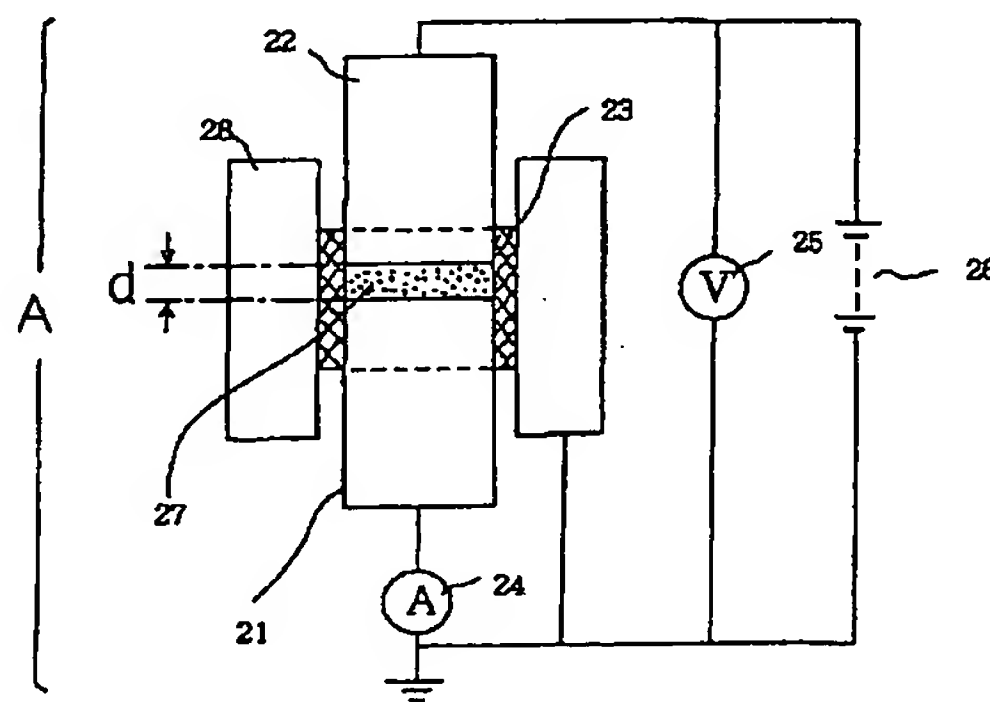
30 【図6】現像バイアスに使用する交番電界の波形図である。

\*

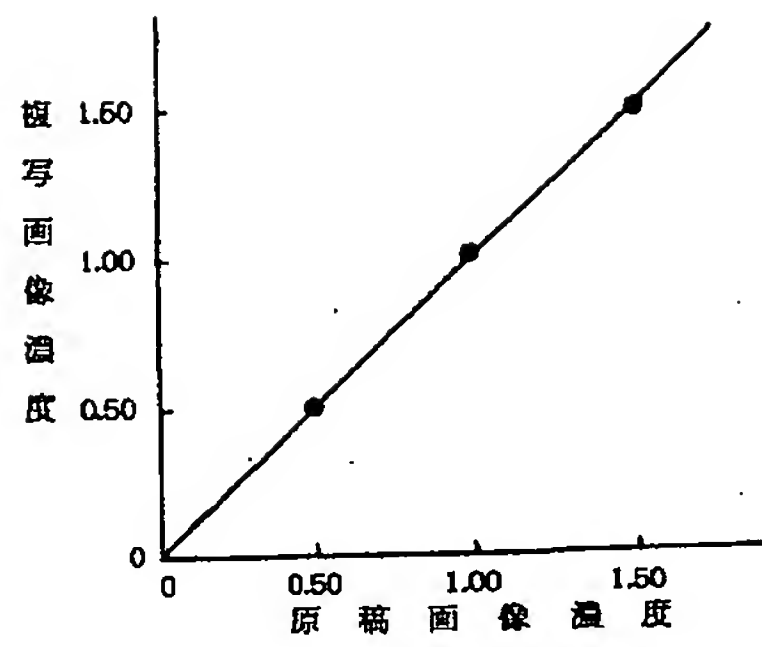
【圖 1】



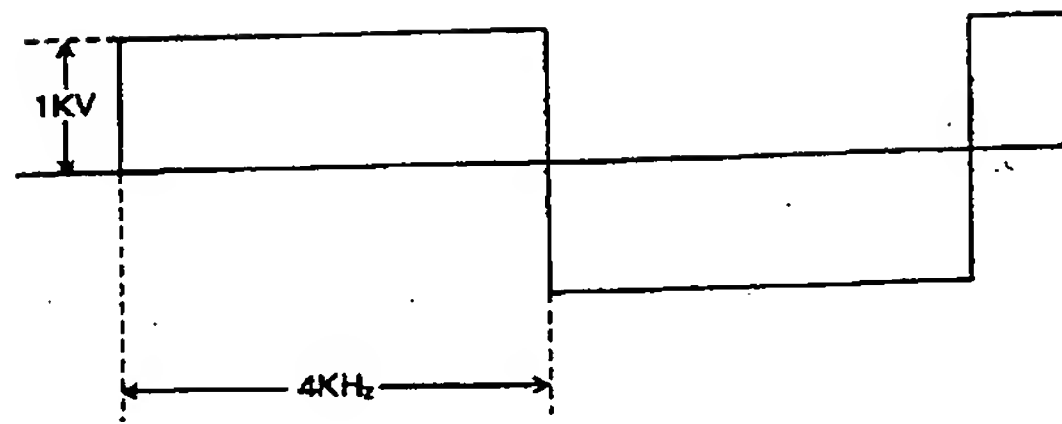
【圖2】



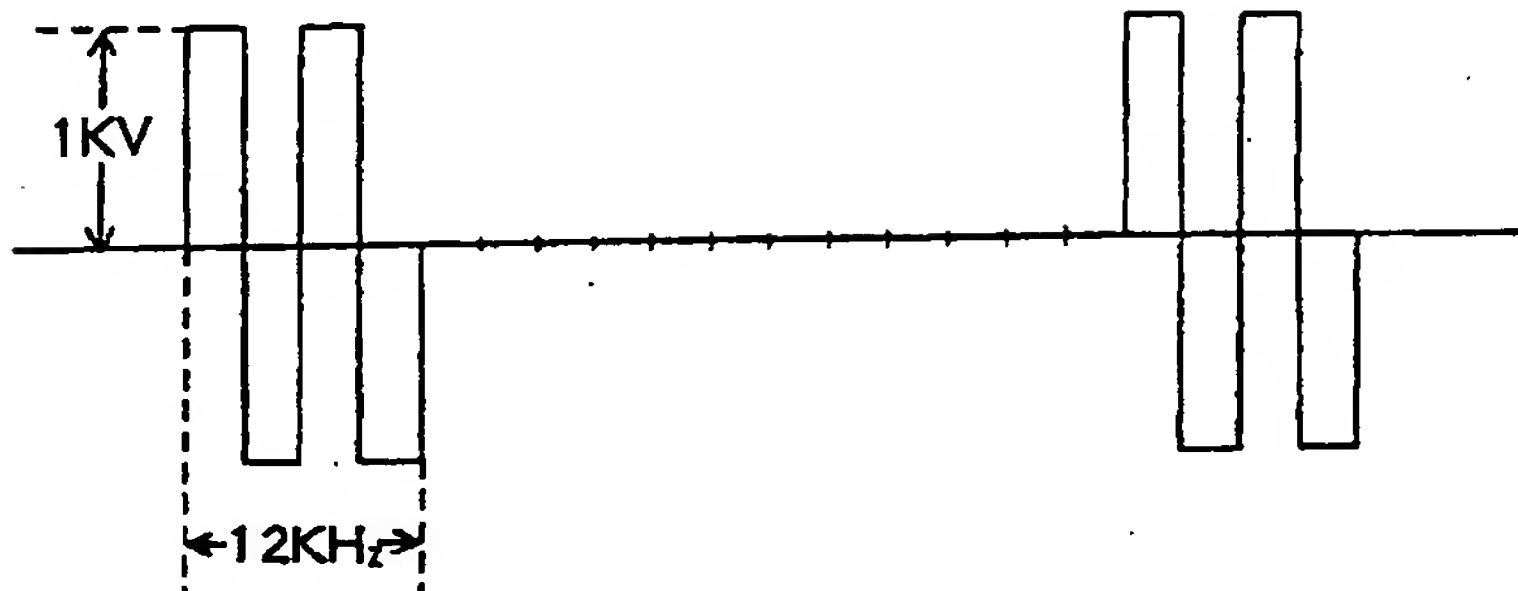
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

